

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Eur päisch s Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 073 007
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 82107502.5

⑬ Int. Cl.³: C 09 K 11/06

⑭ Anmeldetag: 18.08.82

C 09 B 3/22, C 08 J 3/20
C 08 K 5/00
//F21K2/00, F21V9/16

⑮ Priorität: 24.08.81 DE 3133390

⑭ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Straße 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.83 Patentblatt 839

⑭ Erfinder: Seybold, Guenther, Dr.
Friedrich-Ebert-Straße 14
D-6708 Neuhofen(DE)

⑭ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑮ Verfahren zur flächenmässigen Konzentrierung von Licht und neue fluoreszierende Verbindungen.

⑯ Verfahren zur flächenmässigen Konzentrierung von Licht mittels fluoreszierender Verbindungen in Kunststoffplatten oder -folien, wobei als fluoreszierende Verbindungen solche der Formeln

verwendet werden, in denen

$Z = N-$ oder $=CH-$, Y für $-\text{OSO}_2\text{R}^1$, $-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OR}^2)_2$,

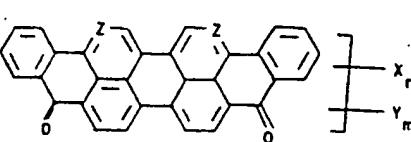
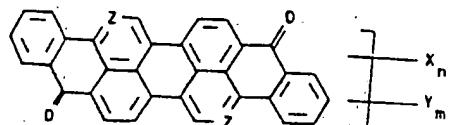
$-\text{OCOR}^1$ oder $-\text{OR}^3$, wobei 2 Y für $\text{N}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$

mit R = Alkyl; X für Fluor, Chlor,

C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_3 bis C_{20} -Alkenyl, Arealkyl, $-\text{COR}^1$, $-\text{SO}_2\text{R}^1$, $-\text{OPO}(\text{OR}^2)_2$, $-\text{NH-COR}^1$ oder $-\text{NH-SO}_2\text{R}^1$, m für 2, 3 oder 4, n für 0, 1 oder 2, R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, für einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, wobei wenn Y = $-\text{OCOR}^1$ ist R^1 auch Alkoxy oder Cycloalkoxy sein kann, R^2 für Alkyl oder Cycloalkyl und R^3 für Alkyl, Alkenyl, C_2 oder C_3 -Alkylencarboalkoxy oder für durch Alkyl substituiertes Benzyl oder Cyclohexyl oder für einen mono-, bi- oder polycyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffrest stehen.

Die Verbindungen I und II sind zum Teil neu.

Die Verbindungen I und II zeigen Fluoreszenz im Bereich zwischen 580 und 750 nm und zeichnen sich durch eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute, durch besonders hohe Lichteinheit und durch hohe thermische Stabilität aus.



EP 0 073 007 A1 oder
EP 0 073 007 A1

Verfahren zur flächenmäßigen Konzentrierung von Licht und
neue fluoreszierende Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konzentrierung
5 von Licht mittels fluoreszierender Verbindungen und neue
fluoreszierende Verbindungen.

Aus den DE-OS 26 20 115 und 25 54 226 sind Vorrangungen
bekannt, in denen sichtbares Licht in einer Kunststoff-
platte 10 durch eingelagerte Fluoreszenzzentren auf eine
kleine Fläche konzentriert werden kann.

Die in diesen Vorrangungen als Fluoreszenzzentren benötig-
ten Verbindungen müssen insbesondere im Falle der Umwand-
lung von Lichtenergie in elektrische Energie eine hohe
Lichtechtheit aufweisen, damit die Vorrangungen eine für
die Anwendung ausreichende Lebensdauer aufweisen. D.h. die
als Fluoreszenzzentren verwendeten Verbindungen müssen in
den verwendeten Kunststoffen eine hohe Lichtechtheit
20 aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, für die bekann-
ten Vorrangungen zur Lichtkonzentrierung als Fluoreszenz-
zentren geeignete Verbindungen bereitzustellen, die eine
25 hohe Fluoreszenz bei gleichzeitig hoher Lichtechtheit in
dem verwendeten Medium aufweisen und die auf das Medium
keine nachteilige Wirkung ausüben.

Es wurde gefunden, daß man bei der flächenmäßigen Konzen-
trierung von Licht mittels fluoreszierender Verbindungen
in einer Kunststoffplatte oder einer Folie hervorragende
Ergebnisse erzielt, wenn man als fluoreszierende Verbin-
dungen solche der Formeln

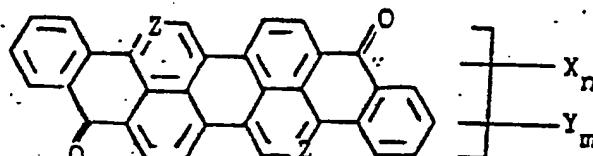
0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/35359

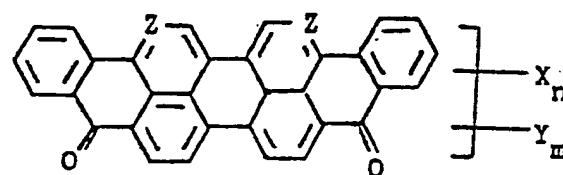
5



(I)

oder

10



(II)

15

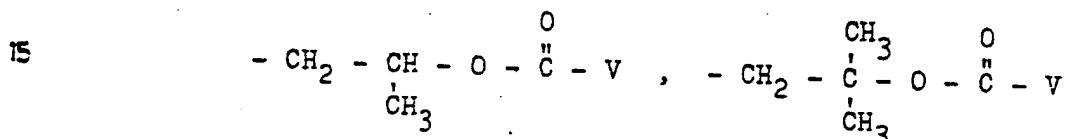
verwendet, in denen

Z für $-N=$ oder $-CH=$,
Y für $-OSO_2R^1$, $-OP(OR^2)_2$, $-OCOR^1$ oder $-OR^3$, oder 2 Y für
 $\begin{matrix} \text{---} \\ \text{O} \end{matrix}=\text{C}-\text{R}$, worin R C_1 - bis C_{18} -Alkyl bedeutet,
20 X für Fluor, Chlor, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis
 C_{20} -Alkenyl, Aralkyl, $-COR^1$, $-SO_2R^1$, $-PO(OR^2)_2$,
 $-NH-COR^1$ oder $-NH-SO_2R^1$,
m für 2, 3 oder 4,
n für 0, 1 oder 2,
25 R¹ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - bis
 C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, Aryl oder ein gegebe-
nenfalls durch Chlor Fluor, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkyl,
 C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy carbonyl oder
30 Phenyl substituierter aromatischer oder heteroaroma-
tischer Rest, wobei wenn Y $-OCOR^1$ ist, R¹ auch $-OR^{11}$
sein kann, worin R¹¹ C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1, 2
oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder
einen Rest eines gesättigten bi- oder polycyclischen
35 C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffs bedeuten oder, wenn X
 $-COR^1$ ist, R¹ auch C_1 - bis C_{18} -Alkoxy sein kann,

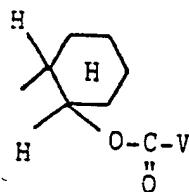
5 R^2 für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1 bis 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für Reste von gesättigten bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen, worin das O-Atom an einem C-Atom eines carbo-

10 cyclischen Ringes oder über eine C_1 - bis C_3 -Alkylengruppe an das Ringsystem gebunden ist,

15 R^3 für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - oder C_3 -Alkylencarbo- C_1 - bis C_{20} -alkoxy, durch C_3 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1, 2 oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, einen Rest von gesättigten bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen oder für Reste der Formeln



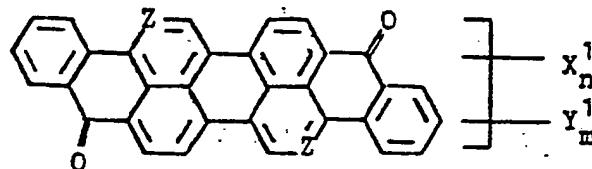
oder



30 V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder für Reste von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen stehen.

35 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Fluoreszenzfarbstoffe der Formeln

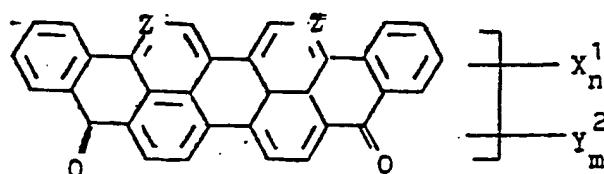
5



(III) und

10

15



(IV),

in denen

Z = N- oder $\text{C}^{\text{H}}_{\text{O}}$ 20 Y^1 $-\text{OSO}_2^{\text{R}}{}^1$, $-\text{OP}(\text{OR}^2)^2$, $-\text{OC}^{\text{O}}\text{R}^1$, $-\text{OC}^{\text{O}}\text{OR}^{11}$ oder OR^3 ,mindestens ein Y^2 einen Rest der Formel $-\text{OSO}_2^{\text{R}}{}^1$,
 $-\text{O-P}(\text{OR}^2)^2$, $-\text{O-CO-R}^1$, $-\text{O-CO-OR}^{11}$ oder OR^4 und die restlichen Y^2 $-\text{OR}^5$,

25

 X^1 Fluor, Chlor, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, Aralkyl, $-\text{COR}^1$, $-\text{SO}_2^{\text{R}}{}^1$, $-\text{P}(\text{OR}^2)^2$, $-\text{NH-COR}^1$ oder $-\text{NH-SO}_2^{\text{R}}{}^1$,

m 2, 3 oder 4,

30 n 0, 1 oder 2,

 R^1 gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl oder gegebenenfalls durch C_1 - bis C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl,35 R^2 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen gesättigten

0073007

BASF Aktiengesellschaft

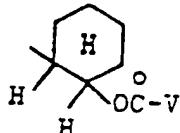
- 5 -

O.Z. 0050/35359

mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlen-
wasserstoffrest,

5 R³ C₄- bis C₂₀-Alkyl, C₄- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- oder
C₃-Alkylencarbo-C₁- bis C₂₀-alkoxy, durch C₃- bis
C₂₀-Alkyl substituiertes Benzyl, V oder einen Rest der
Formeln

10 -CH₂-CH-OC-V, -CH₂-C(CH₃)₂-OC-V oder



15

R¹¹ C₄- bis C₂₀-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl
substituiertes Cyclohexyl oder einen gesättigten
mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlen-
wasserstoffrest

20 R⁴ C₂- oder C₃-Alkylencarbo-C₁- bis C₂₀-alkoxy, durch C₃-
bis C₂₀-Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1 oder 2

R⁵ C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl,

25 V C₄- bis C₂₀-Alkyl und
C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4- C₃- bis C₂₀-Alkylphenyl oder
einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇-
bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

30 Vorzugsweise steht Z in den Formeln I, II, III oder IV für
=CH-.

Die Farbstoffe der Formeln I, II, III und IV zeigen
Fluoreszenz im Bereich zwischen ca. 580 und 750 nm und
zeichnen sich durch eine sehr hohe Fluoreszenzquantenaus-

35

BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/35359

„beute, besonders hohe Lichtechtheit und durch hohe thermische Stabilität aus.“

Die in den Formeln der Substituenten Y und X genannten
5 Reste haben folgende Bedeutung:

1. R^1 : gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -alkenyl, Aryl oder ein gegebenenfalls durch Chlor, Fluor, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy carbonyl oder Phenyl substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest; wenn $Y = O-COR^1$ ist, kann R^1 auch $-OR^{11}$ sein, worin $R^{11} C_1$ - bis C_{18} -Alkyl, durch 1, 2 oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs bedeuten; oder wenn $X = COR^1$ ist, R^1 auch C_1 - bis C_{18} -Alkoxy sein kann;
- 1.1 Alkyl und Alkenyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, $-C_6F_{13}$, C_8H_{17} , CF_3 , Oleyl, Adamantyl, Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decyl;
- 1.2 Aryl, substituiertes Aryl oder Heteroaryl, Phenyl, durch C_1 - bis C_{20} -alkyl, Chlor, Fluor oder Carbo- C_1 - bis C_{20} -alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl wie 2- und 4-Tolyl, Butylphenyl, Hexylphenyl, Octylphenyl, Diisopropylnaphthyl, Dibutylnaphthyl, Dodecylphenyl, Diphenyl, Trimethylphenyl, Thienyl, Methylthienyl.
- 1.3 Alkoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxyl, Hexoxy, Octoxy, 2-Ethylhexoxy, Decoxy, Dodecoxy, Tetradecoxy, Hexadecoxy und Octadecoxy;

1.4 durch Alkyl substituiertes Cyclohexyl R^1 , R^2 und R^3 ;
 4-Isopropylcyclohexyl, tert.-Butylcyclohexyl, $i-C_5$ -
 und $1-C_6$ -Alkylcyclohexyl;

5 2. R^2 : C_1 - bis C_{18} -Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl,
 Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexa-
 decyl und Octadecyl.

10 3. R^3 : C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - oder
 C_3 -Alkylencarbonyl- C_1 - bis C_{20} -alkoxy oder durch C_1 -
 bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl;

15 3.1 Alkyl und Alkenyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,
 Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl,
 Octadecyl, 2-Ethylhexyl, Cyclohexyl, Oleyl, 2-Hydroxy-
 ethyl, 2-Hydroxypropyl;

20 3.2 C_2/C_3 -Alkylencarboalkoxy: z.B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO-OR}^6$ und
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO-OR}^6$
 worin R^6 für C_1 - bis C_{20} -Alkyl steht, z.B. für die
 unter 3.1 genannten Alkylreste;

25 3.3 durch Alkyl substituiertes Benzyl; z.B. 4-Methyl-
 benzyl, 4-Butylbenzyl und 4-Dodecylbenzyl, 4-Nonyl-
 benzyl, 4-Hexadecylbenzyl und 4-Octadecylbenzyl.

30 Bevorzugt sind für R^1 und R^3 im Falle der für X genannten
 Substituenten C_3 - bis C_{20} -Alkyl, wobei R^1 auch durch Fluor-
 substituiertes Alkyl sein kann.

Als Substituenten Y sind im einzelnen z.B. zu nennen:



0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/35359

4. $-\text{OSO}_2\text{R}^1$ und $-\text{OCOR}^1$, $-\text{O-CO-OR}^1$;

4.1 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$; $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$; $-\text{OSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{H}_9$;

$-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$; $-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$; $-\text{OSO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$; $-\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$,

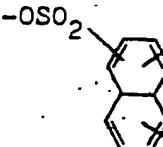
5 $-\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; $-\text{OSO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $-\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$; $-\text{OSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$;

4.2 $-\text{OSO}_2$ ; $-\text{OSO}_2$ -CH₃; $-\text{OSO}_2$ -CH₃;

10 $-\text{OSO}_2$ -C₂H₅; $-\text{OSO}_2$ -C₄H₉; $-\text{OSO}_2$ -C₆H₁₃,

$-\text{OSO}_2$ -C₈H₁₇; $-\text{OSO}_2$ -C₁₀H₂₁; $-\text{OSO}_2$ -C₁₁H₂₃,

15 $-\text{OSO}_2$ -C₁₂H₂₅; $-\text{OSO}_2$ -C₁₄H₂₉; $-\text{OSO}_2$ -C₁₆H₃₃,

$-\text{OSO}_2$ -C₁₈H₃₇; $-\text{OSO}_2$ -C₄H₉

20 4.3 $-\text{OCOC}_2\text{H}_5$; $-\text{OCOC}_3\text{H}_7$; $-\text{OCOC}_4\text{H}_9$; $-\text{OCOC}_6\text{H}_{17}$; $-\text{OCOC}_7\text{H}_{15}$,
 $-\text{OCOC}_8\text{H}_{17}$; $-\text{OCO-C}_{17}\text{H}_{35}$; $-\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}$; $-\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31}$,
 $-\text{OCOCF}_3$; $-\text{OCO-C}_6\text{F}_{13}$; $-\text{OCO-C}_7\text{F}_{15}$; $-\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}$ (Oleyl),
 $-\text{OCOC}_{10}\text{H}_{15}$ (= $-\text{O-CO-Adamantyl}$) und $-\text{OCO-}(\text{Tri-}$

25 $\text{cyclo[5.2.1.0}^{2.6}\text{]decyl}$);

4.4 $-\text{O-CO}$ 

$-\text{O-CO}$ -Cl; $-\text{O-CO}$ -C₄H₉;

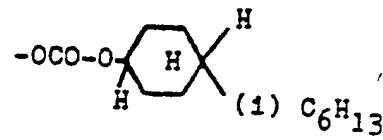
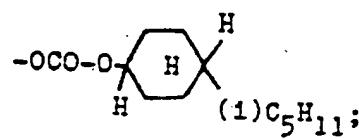
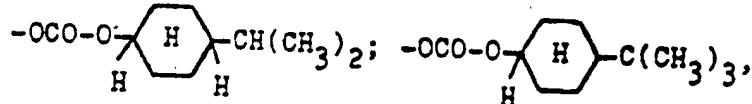
30 $-\text{O-CO}$ -C₈H₁₇; $-\text{O-CO}$ -C₁₂H₂₅ und $-\text{O-CO}$ 

4.5 $-\text{OCO-OCH}_3$; $-\text{OCO-OC}_2\text{H}_5$; $-\text{OCO-OC}_4\text{H}_9$; $-\text{OCO-OC}_{12}\text{H}_{25}$

35 $-\text{OCO-OC}_{16}\text{H}_{35}$; $-\text{OCO-O-CH}_2\text{-CH-C}_4\text{H}_9$,

C_2H_5

-OCO-O-CH₂-C(CH₃)₃;



10 5. -OPO(OR²)₂; -OPO(OCH₃)₂; -OPO(OC₂H₅)₂, -OPO(OC₄H₉)₂;
 -OPO(OC₆H₁₃)₂; -OPO(OC₈H₁₇)₂, OPO(OC₁₀H₂₁)₂,
 OPO(OC₁₆H₃₃)₂

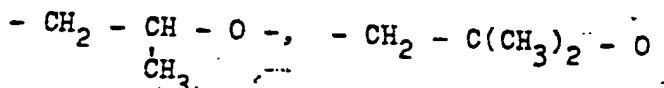
15 -OPO(OCH₂-CH-C₄H₉)₂,
 C₂H₅

20 6. -OR³: Methoxy, Ethoxy, i- und n-Propoxy, Butoxy,
 Hexoxy, Octoxy, 2-Ethylhexoxy, Decoxy, Dodecoxy, Tetra-
 decoxy, Hexadecoxy und Octadecoxy;
 2-Methoxyethoxy, 2-Methoxypropoxy, -O-C₂H₄-COO-C₂H₅,
 -O-C₂H₄-COOC₂H₄-OCH₃ und -OC₂H₄-COOC₄H₉.

25 7. Für R², R³, R⁴, R¹¹ und V kommen neben den anderen
 Resten solche von gesättigten mono-, di- oder poly-
 cyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen in Be-
 tracht. Diese Kohlenwasserstoffreste sind entweder
 direkt an einem C-Atom des cyclischen Ringsystems oder
 über eine Alkylengruppe gebunden. Die Anknüpfung kann
 z.B. über

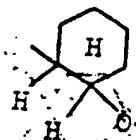
30
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ -\text{O}-, \quad -\text{O}-\text{C}-, \quad -\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}- \\ \text{and/or über Gruppen der Formeln} \end{array}$$





5

oder



erfolgen.

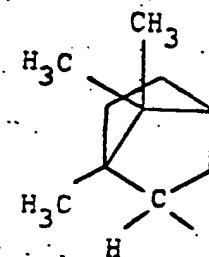
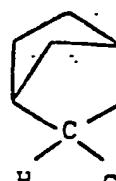
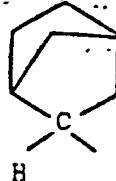
10 Als Reste von mono-, bi- oder polycyclischen Kohlenwasserstoffen kommen z.B. solche in Betracht, die sich vom Cyclopentan, von hydriertem Diels-Alder-Addukten des Cyclopentadiens mit Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Doppelbindung (philodiene Verbindung) wie Verbindungen, die sich von Bicycloheptan, Bi-15 cyclooctan und vom Adamantan ableiten und Derivate, die sich vom Perhydro-1H-cyclopenta[a]-phenanthren - auch als Steran bezeichnet - ableiten. Diese Grundkörper sind gegebenenfalls durch eine oder mehrere C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert.

20

Im einzelnen sind als Reste dieser Kohlenwasserstoffe z.B. zu nennen:

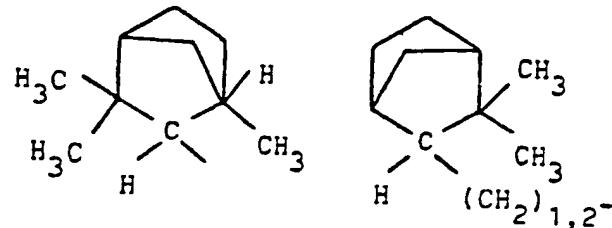
25

30

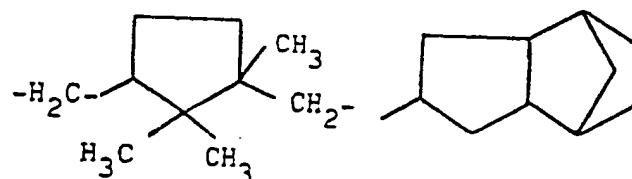


35

5

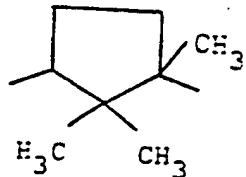
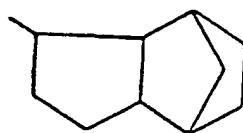


10



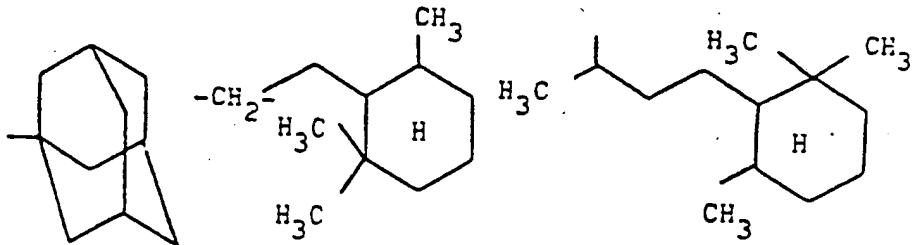
15

20



25

30

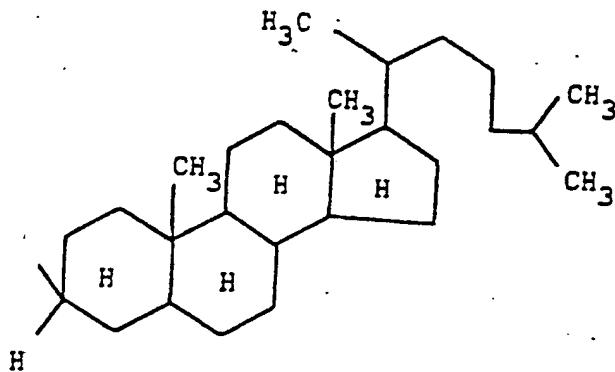


35

und

5

10



15

Für Y sind $-OCO-$ C₃- bis C₁₈-Alkyl, $-OSO_2-$ C₃- bis C₁₈-Alkyl, wobei die Alkylgruppen gegebenenfalls durch Fluor oder durch C₁- bis C₈-Alkoxy substituiert sind, $-O-CO-O-R^{11}$, $-OPO(OR^2)_2$, $-OR^3$ bevorzugt.

20

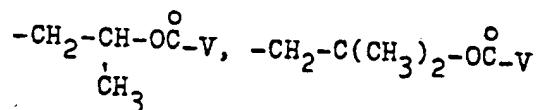
Besonders bevorzugt sind für Y $-OCO-$ C₃- bis C₁₈-Alkyl, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkoxy substituiert ist, $-OCO-OR^{11}$, $-OPO(OR^2)_2$ und $-OR^3$, worin R¹¹ die oben angegebene Bedeutung hat und R² für C₄- bis C₁₈-Alkyl, ein 4-(C₃- bis

25

C₁₀-Alkyl)-cyclohexyl oder ein Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffes und R³ für C₃- bis C₁₈-Alkyl, für 4-(C₃- bis C₁₀-Alkyl)-cyclohexyl, für einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis

30

C₃₀-Kohlenwasserstoffs oder für eine Rest der Formeln

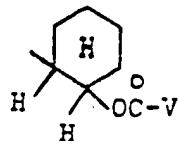


35



oder

5



10 und V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, $4-C_3$ - bis C_{20} -Alkylphenyl oder für den Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs stehen.

Für X sind außer den bestimmt genannten Resten z.B. im einzelnen zu nennen:

15 7.1 C_1 - bis C_{20} -Alkyl und Alkenyl, wobei im einzelnen die gleichen wie für R^1 unter 1.1 angegebenen in Betracht kommen.

20 7.2 Als Aralkyl kommt z.B. durch Cyan, C_1 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl oder Chlor substituiertes Benzyl in Betracht wie 2-Cyanobenzyl, $-CH_2$  $-COOCH_3$; $-CH_2$  $-COOC_2H_5$ und $-CH_2$  $-COOC_4H_9$.

25 Als weitere Reste sind für X z.B. zu nennen:

30 7.3 $-COR^1$ und $-SO_2R^1$: $-COCH_3$; $-CO-C_3H_7$; $-CO-O-C_1$ - bis C_{18} -Alkyl: $-CO-O-CH_3$, $-CO-OC_4H_9$, $-CO-OC_6H_{13}$, $-CO-OC_8H_{17}$, $-CO-OC_{10H_{21}}$, $-CO-OC_{12H_{25}}$; $-SO_2-CH_3$; $-SO_2C_4H_9$, $-SO_2C_6H_{13}$, $-SO_2C_8H_{17}$; $-SO_2C_4F_9$; $-SO_2C_6F_{13}$, $-SO_2C_8F_{17}$,

$-SO_2$  $-CH_3$, $-SO_2$  ;

35

7.4 $-\text{PO}(\text{OR}^2)_2$: $-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$;

7.5 $-\text{NH-COR}^1$ und $-\text{NH-SO}_2\text{R}^1$: $-\text{NH-COCH}_3$, $-\text{NH-COC}_3\text{H}_7$;
 $-\text{NH-CO-CH}_2-\text{CH-C}_4\text{H}_9$;
 C_2H_5

$-\text{NH-CO-C}_{17}\text{H}_{33}$,
 $-\text{NH-SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{NH-SO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{NH-SO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$;

10 $-\text{NH-SO}_2$  ; $-\text{NH-SO}_2$  $-\text{CH}_3$.

In den Verbindungen der Formel I (= Isoviolanthren-dion-(9,18)) stehen die Substituenten Y im Falle der Disubstitution vorzugsweise in den Positionen 2 und 11, 4 und 5, 13, 5 und 14, insbesondere in den Positionen 6 und 15 und im Falle der Tetrasubstitution in den Positionen 15, 16, 17 und 18.

20 Bei den Verbindungen der Formel II (= Violanthren-dion-(5,10)) stehen die Substituenten Y vorzugsweise in den Positionen 16 und 17, 3 und 12, 1 und 14, 15 und 18, sowie 1, 14, 16 und 17 und insbesondere in den Positionen 16 und 17.

25

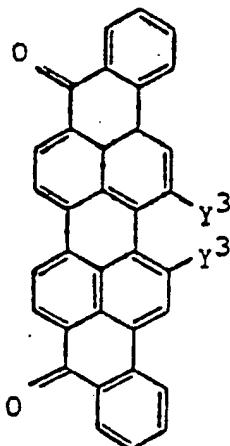
30

35



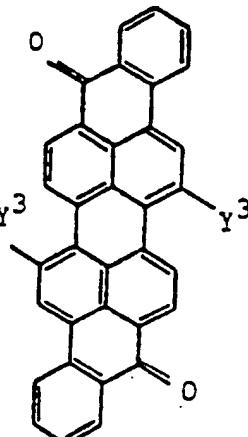
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln

5



10

und



15

(V)

(VI)

in denen

Y³ für $-\text{OSO}_2\text{R}^1$, $-\overset{\circ}{\text{OP}}(\text{OR}^2)_2$, $-\overset{\circ}{\text{OC}}-\text{R}^1$, $-\overset{\circ}{\text{OC}}-\text{OR}^{11}$ oder OR^3 ,

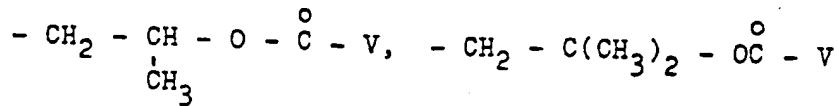
20 R¹ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl oder für gegebenenfalls durch C₁- bis C₁₈-Alkyl-substituiertes Phenyl,

R² für C₁- bis C₁₈-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis

25 C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R³ für C₄- bis C₂₀-Alkyl, C₄- bis C₂₀-Alkenyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, oder für einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest oder für einen

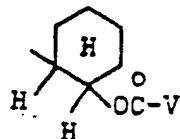
30 Rest der Formeln



35



oder



5

11 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und

10 V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest stehen.

15 Ganz besonders sind Farbstoffe der Formeln V und VI bevorzugt, bei den Y^3 große voluminöse Substituenten sind. Als solche voluminösen Substituenten sind z.B. zu nennen:

16 $Y^3 = -OR^6$, $-\overset{\overset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{C}}-\text{OR}^{12}$ und/oder $-\overset{\overset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{P}}(\text{OR}^7)_2$,

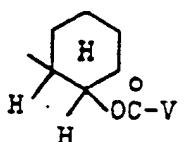
20 wobei

25 R^6 für $4(C_3$ - bis C_{10} -Alkyl)-cyclohexyl, für einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs oder für Reste der Formeln

$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\overset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{C}} - \text{V}$, $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \overset{\overset{\text{O}}{\text{O}}}{\text{C}} - \text{V}$

30

oder



35

V für C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4-(C₃- bis C₂₀-Alkyl)-phenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁷ für C₈- bis C₁₈-Alkyl, 4-(C₃- bis C₂₀-Alkyl)-phenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest und

R¹² für C₈- bis C₂₀-Alkyl, 4-(C₃- bis C₁₀-Alkyl)-cyclohexyl oder einen gesättigten mono-, di- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest stehen.

Die letztgenannten Farbstoffe weisen im Vergleich zu den anderen Isoviolanthron- und Violanthronfarbstoffen eine verbesserte Lichtechtheit auf.

15 Die Verbindungen der Formeln I und II sind teilweise bekannt. Neu sind die Verbindungen gemäß den Formeln III, IV, V und VI.

20 Die Verbindungen der Formeln I bis VI werden durch Umsetzen der entsprechenden Dihydroxy- oder Tetrahydroxy-violanthrendione bzw. -isoviolanthrendione mit den entsprechenden Acylierungsmitteln oder Alkylierungsmitteln erhalten.

25 Die Acylierung erfolgt z.B. mit den entsprechenden Säurehalogeniden, z.B. mit dem Carbonsäurechlorid, Phosphorsäurechlorid oder dem entsprechenden Sulfonsäurechlorid in Pyridin oder im Nitrobenzol in Gegenwart von Soda oder Kaliumcarbonat.

30 Die Ether werden durch Umsetzen mit den entsprechenden Alkylierungsmitteln in Dimethylformamid oder Nitrobenzol hergestellt. Einzelheiten der Herstellung sind den Beispielen zu entnehmen.

Die Reinigung der Umsetzungsprodukte der Formeln I bis VI erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, z.B. durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln, durch Gegenstromverteilung nach Craig, durch chromatographische

5 Verfahren, wie Säulenchromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder präparative Schichtchromatographie. Gegebenenfalls wird das Reinigungsverfahren ein- oder mehrfach wiederholt oder es werden verschiedene Reinigungsverfahren kombiniert, um sehr reine Verbindungen zu erhalten.

Zur Anwendung werden die Verbindungen (I) bis (VI) in für die Anwendung geeigneten Kunststoffen eingearbeitet. Hierzu wird der Kunststoff als Granulat mit der benötigten 15 Menge an Farbstoff bepudert und die Granulate dann zu Flächengebilden extrudiert. Als Kunststoffe (Medium) kommen z.B. für eine Verwendung zur Lichtkonzentration für Solarzellen vorzugsweise Polymethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polystyrol, Polydiethylenglykol-diallylbisacrynat, ferner auch geeignete Polyamide und Polycarbonate sowie Polyvinylchlorid in Betracht.

20 Wegen der guten Löslichkeit der Verbindungen (I) bis (VI) in organischen Lösungsmitteln, können die Verbindungen 25 auch dann angewendet werden, wenn die Kunststoffplatten im Gießverfahren hergestellt werden. Außerdem können die Lichtsammelsysteme die Verbindungen (I) bis (VI) auch in Form einer Lösung, z.B. in Alkoholen, Ketonen, Halogenkohlenwasserstoffen oder Ether enthalten.

30 Die neuen Lichtsammelsysteme können z.B. in Verbindung mit Solarzellen zur Nutzbarmachung der Sonnenenergie und in Szintillatoren bekannter Art [s. z.B. J.B. Birks: The Theory and Practice of Scintillation Counting (Pergamon Press, London 1964); J. Opt. Am. 39, 912 (1949); J. Appl.

*Phys. 40, 3544 (1969); Nuclear Instruments a. Methods 87, 111 bis 123 (1970); Research Disclosure, S. 43 (1977); DE-OS 26 29 641] Verwendung finden. Darüber hinaus eignen sie sich in Verbindung mit elektronischen Steuerungen als

5 Anzeigevorrichtungen mit sehr geringem Energieverbrauch. Weiterhin eignen sie sich ohne elektronische Bauteile für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z.B. in passiven Anzeigeelementen, Hinweis- und Verkehrszeichen wie Ampeln und in Zeichengeräten.

10 Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Absorptionsmaxima wurden an Lösungen der Farbstoffe in

15 Chloroform bestimmt.

Beispiel 1

11,6 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-5,10 werden in
 20 200 Teilen Pyridin gelöst und nach dem Zugeben von 10 Teilen 2-Ethylhexansäurechlorid 2 h bei 25 bis 40°C gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 14 Teile der unten angegebenen Verbindung. Zur Reinigung wird aus Schwerbenzin (Kp 130 bis
 25 150°C) 3 mal umkristallisiert.

Man erhält tiefrote Kristalle mit einem Schmp. 262 bis 263°C.

λ_{max} 575 nm (Chloroform)
 30 Emissionsmax. 619 nm.
 Fluoreszenzausbeute: 90 %.

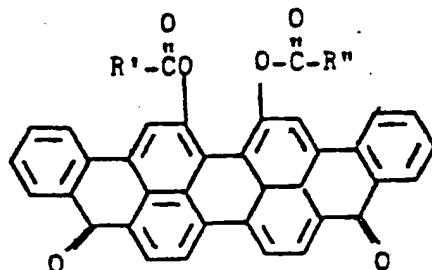
0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

O.Z. 0050/35359

5



$R' = R'' = -CH_2-CH_2-$
 C_2H_5

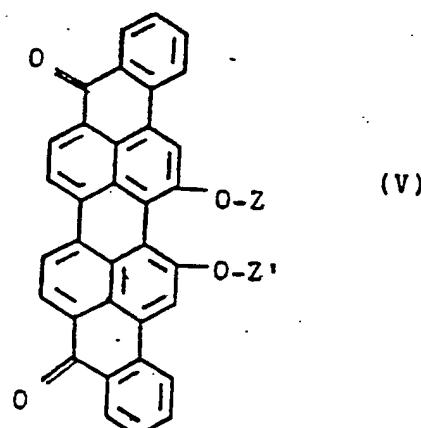
10

Beispiele 2 bis 13

15 Analog den Angaben des Beispiels 1 werden aus 16,17-Di-hydroxy-violanthrendion-5,10 Ester der unten angegebenen Formel hergestellt. Die Bedeutung von Z und Z' ist in der folgenden Tabelle angegeben:

20

25



30

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 21 -

C. Z. 0050/35359

	Beispiel	$Z = Z'$	λ_{max} [nm]	Schmp. [°C]
5	2 $-\text{COC}_8\text{H}_{17}$		575	234
	3 $-\text{COC}_{17}\text{H}_{33}$ (Oleyl)		576	191
	4 $-\text{CO-OC}_2\text{H}_5$		580	> 300
	5 $-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$		576	> 300
10			575	> 300
5	7 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$		581	> 300
	8 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{11}\text{H}_{23}$		580	180
	9 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$		590	
20	10 $-\text{COC}_7\text{F}_{15}$		589	
	11 $-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		584	
	12 $-\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$		583	

Beispiel 13

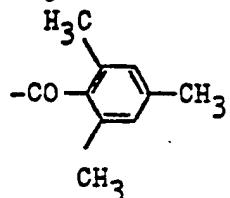
25 11,6 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-5,10 werden in 200 Teilen Pyridin gelöst und zuerst mit 2 Teilen p-Toluol-sulfochlorid bei 50°C (Reaktionsdauer 1 Stunde) und anschließend mit 2 Teilen Trimethylbenzoylchlorid bei 60°C umgesetzt. Nach 1 Stunde bei 60°C wird der Farbstoff durch Zugeben von Methanol gefällt und durch Säulenchromato-

30

graphie (Silicagel/HCCl₃) gereinigt. Man erhält 5 Teile des Farbstoffs der Formel V

mit Z = -SO₂  -CH₃ und Z'

5



10

Beispiel 14

11,6 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-5,10 werden in 200 Teilen Dimethylformamid mit 15 Teilen 1-Octylbromid 15 und 17 Teilen Kaliumcarbonat (wasserfrei) 5 h auf 100°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt der Formel V mit Z = Z' = C₈H₁₇ (n) wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Ethylenglykomonomethylether 2 mal umkristallisiert.

20

Ausbeute: 11 Teile; Schmp. 198 bis 201°C

λ_{max} : 621 nm Emission 710 nm

Fluoreszenzquantenausbeute in DCCl₃: 60 %.

25

Es wird wie in Beispiel 14 verfahren, jedoch werden anstelle von 1-Octylbromid 14 Teile 1-Butylbromid angewendet. Man erhält 16,17-Di-n-butoxyviolanthrendion-5,10 vom Schmp. 275 bis 280°C

30

Beispiele 16 bis 18

12 Teile 17-Hydroxy-16-isopropoxy-violanthrendion-5,10 werden in 190 Teilen Pyridin gelöst und das Gemisch nach 35 dem Zugeben von 5 Teilen 2-Ethylhexansäurechlorid 2 h auf

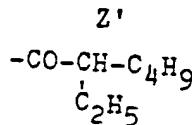
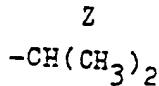
50°C erwärmt. Das Umsetzungsprodukt wird wie in Beispiel 1 angegeben isoliert und gereinigt.

5 Ausbeute: 10 Teile der Verbindung der Formel V. Die Bedeutung von Z und Z' ist in der unten stehenden Tabelle angegeben.

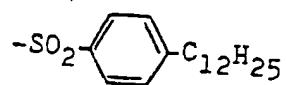
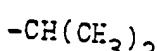
10 Analog erhält man die in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel V:

16 Beispiel

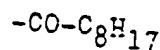
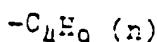
16



17



18



20

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, verwendet jedoch die gleiche Menge 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-9,18. Man erhält die Verbindung der unten angegebenen Formel VI, in der Z und Z' für 2-Ethylhexanoyl stehen.

25

Schmp: 269 bis 270°C,

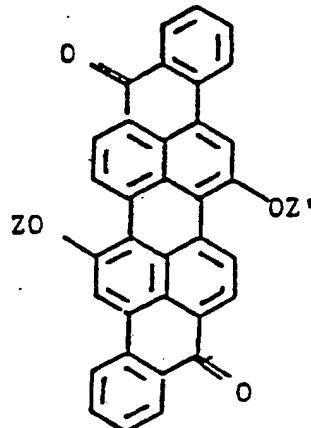
$\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$

Emissionsmax. 600 nm

30 Fluoreszenzquantenausbeute in CHCl_3 : 100 %

Analog erhält man die in folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen:

5



(VI)

10

15 Beispiel

Z = Z'

 λ_{max}
[nm]

 Schmp.
[°C]

19	$-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$	574	269-270
20	$-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ (Oleyl)	574,5	176-194
	$-\text{COC}_8\text{H}_{17}$	573	256-259
22	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	578	>300
23	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	577	185-192
24	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$	589	
25	$-\text{CO}-\text{C}_7\text{F}_{15}$	588	
26	$-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	579	>300

30 Beispiele 27 bis 32

Ausgehend von 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-9,18 erhält man analog Beispiel 14 bzw. analog Beispiel 16 Verbindungen der Formel VI, in der Z und Z' die in der folgenden Tabelle angegebene Bedeutung haben.

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 25 -

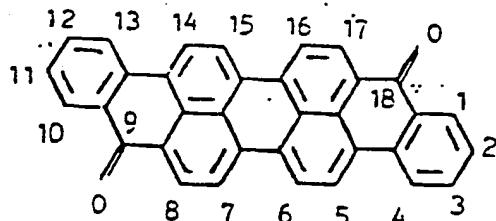
C.Z. 0050/35359

	Beispiel	Z	Z'	λ_{max} [nm]	
5	27	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	622	Max. Em. 660 nm Fluoreszenzquantenausbeute 85 %
	28	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	622	Schmp. 300°C
	29	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CO}-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$ C_2H_5	594	violett
10	30	"	$-\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	594	violett
	31	"	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	595	blauviolett
	32	"	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	596	blauviolett

Beispiele 33 bis 36

Analog den Angaben des Beispiels 1 bzw. des Beispiels 14 wurden folgende Verbindungen hergestellt:

20



25

30

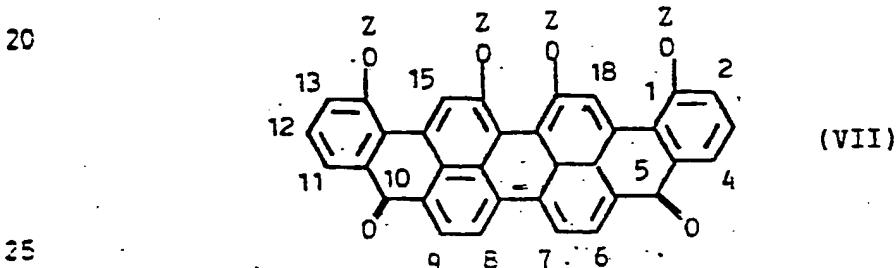
35

BAD ORIGINAL

	Beisp. Ausgangs- stoff	Verbindung	Farbe
<u>-isoviolanthrendion-9,18</u>			
5	33 2,11-Dihydroxy	2,11-(-OCO-CH-C ₄ H ₉) ₂	blaustichig
		C ₂ H ₅	rot
	34 2,11-Dihydroxy	2,11-(-OC ₈ H ₁₇) ₂	türkis
	35 2,11-Dihydroxy	2,11-(-OSO ₂ -  -CH ₃) ₂	rot
10	36 4,13-Dihydroxy	4,13-(-OC ₈ H ₁₇) ₂	scharlach

Beispiel 37

Entsprechend den Angaben des Beispiels 14 erhält man aus 1, 14, 16, 17 Tetrahydroxyviolanthrendion-5,10 die entsprechende 1, 14, 16, 17-Tetraoctoxyverbindung.
(Z = -C₈H₁₇), die türkisfarbene Lösungen ergibt.

Beispiel 38

30 Analog Beispiel 1 erhält man aus 1, 14, 16, 17-Tetrahydroxyviolanthrendion-5,10 das entsprechende 1, 14, 16, 17-Tetra-(2'-ethylhexanoyloxy)-violanthrendion-5,10 (Formel VII mit Z = -CO-CH-C₄H₉).

35 Lösungsfarbe: rot



Anwendungsbeispiel 1

5 In geschmolzenem Polymethylmethacrylat werden 0,01 % des Farbstoffs aus Beispiel 1 gelöst, homogen verteilt und zu Fluoreszenzplatten verarbeitet.

Anwendungsbeispiel 2

10 1000 Teile Polymethylmethacrylat (Granulat) werden mit 0,05 Teilen des Farbstoffs aus Beispiel 2 gleichmäßig bepudert. Das Gemisch wird anschließend zu Platten extrudiert.

Anwendungsbeispiele 3 bis 25

15 25 Entsprechend den Anwendungsbeispielen 1 oder 2 werden Fluoreszenzplatten oder -folien hergestellt:

	Beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Material
20	3	6	Polymethylmethacrylat
	4	7	" "
	5	9	" "
	6	10	" "
25	7	11	" "
	8	14	" "
	9	16	" "
	10	19	" "
	11	19	Polyvinylchlorid
30	12	19	Polystyrol
	13	19	Polycarbonat
	14	19	Polyethylen
	15	25	"
	16	1	"
35	17	21	"

BAD ORIGINAL

<u>Beispiel Farbstoff aus Beispiel</u>			<u>Material</u>
	18	21	Polymethylmethacrylat
	19	23	" "
5	20	24	" "
	21	27	" "
	22	32	" "
	23	16,17-Dimethoxy- violanthrendion-5,10	" "
10	24	3,12-Dichlor-16,17-dimeth- oxyviolanthrendion-5,10	" "
	25	16,17,18-Tristearoyloxy- violanthrendion-5,10	" "
	26	Dichlor-6,15-dimethoxy- isoviolanthrendion-9,18	" "

5

Beispiel 39

a) 65,2 Teile Brom-azabenzanthron der Formel (VIII) werden in einer Suspension von 13,8 Teilen Kaliumcarbonat

20 in 500 Teilen N-Methyl-pyrrolidin mit 58 Teilen n-octylbromid versetzt. Es wird 2 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz auf Eiswasser gegossen und mit Eisessig neutralisiert.

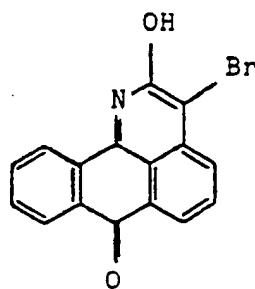
25 Das angefallene Produkt wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 76 Teile

30

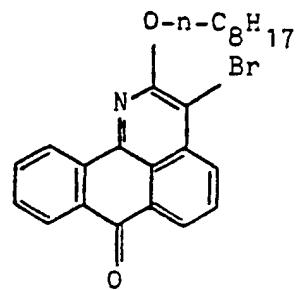
35

der Benzanthonverbindung der Formel IX; Schmp. 100 bis 105°C.

5



10

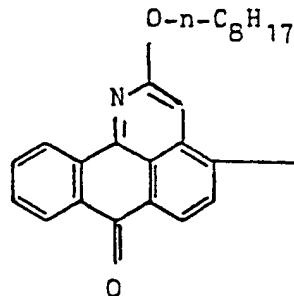


(VIII)

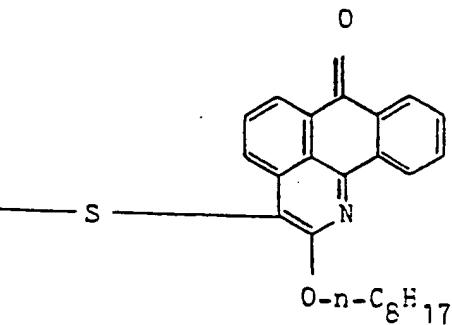
(IX)

15 b) 65,2 Teile Alkoxybrombenzanthon aus (a) wurden in 600 Teilen Dimethylformamid mit 17,4 Teilen Dikaliumsulfid (44 %ig) versetzt. Anschließend wurde unter N₂ 2 Stunden bei 100°C gerührt. Beim Abkühlen fällt das Reaktionsprodukt aus. Es wird abgesaugt, mit DMF, 20 Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 34,2 Teile der Verbindung der Formel

25



30



Schmp. 190 bis 195°C.

35

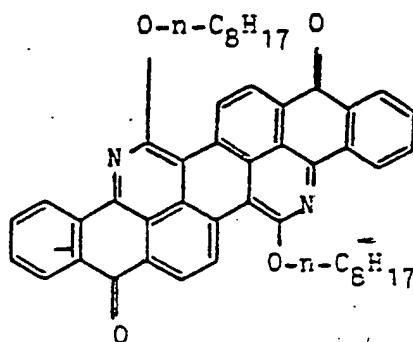
BAD ORIGINAL



c) 31,4 Teile Produkt aus b) wurden in 600 Teilen Butanol mit 93,8 Teilen KOH 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde anschließend das Butanol mit Wasserdampf abdestilliert, das Verfahrensprodukt heiß abgesaugt und neutral gewaschen. Das Filtergut wurde in 150 Teilen n-Hexan aufgekocht und abgesaugt. Anschließend wurde das Filtergut in 150 Teilen DMF erwärmt (100°C) und heiß abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methanol und Wasser erhielt man 15,3 Teile eines leuchtend blauen Fluoreszenzfarbstoff der Formel

15

20



Schmp. 295 bis 300°C

 λ_{max} (CHCl₃): 660 nm

Emissionsmax.: 696 nm

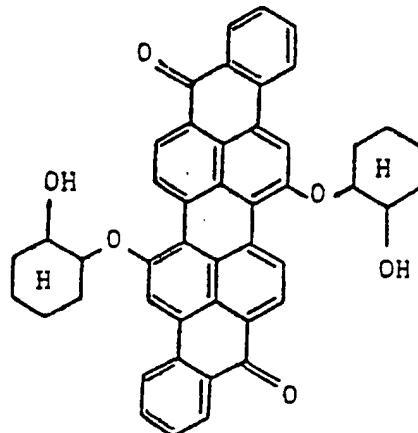
25

Beispiel 40

a) 14,4 Teile 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-(9,18),
 30 22,5 Teile Cyclohexenoxid und 1,5 Teile Piperidin wurden in 250 Teilen N-Methylpyrrolidin 8 Stunden bei 170°C gerührt. Die Suspension wurde abgesaugt und das Filtergut mit Methanol und Wasser gewaschen. Ausbeute: 11,7 Teile der Verbindung der Formel (XII)

35

5



(XIII)

10

15

Fp. 300°C

 λ_{max} 614 nm.

20

b) Verwendet man anstelle von Cyclohexenoxid die äquivalente Menge Propylenoxid oder Isobutylenoxid, so erhält man analog die entsprechenden Hydroxyalkoxyverbindungen.

25

25

c) Verwendet man anstelle von 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-(4,18) die äquivalente Menge 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-(5,10), dann erhält man bei gleicher Arbeitsweise die entsprechenden Violanthrendionderivate.

Beispiel 41

30 Zu einer Lösung von 3,4 Teilen der Verbindung des Beispiels 40a in 80 Teilen Pyridin wurden 7,5 Teile Tricyclo-decan-säurechlorid (Gemisch aus 2- und 3-Carbonsäurechlorid) zugetropft. Anschließend wurde 7 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und im Filtert 35 das Reaktionsprodukt durch Zugeben von Methanol ausgefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde durch Chromato-

BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 32 -

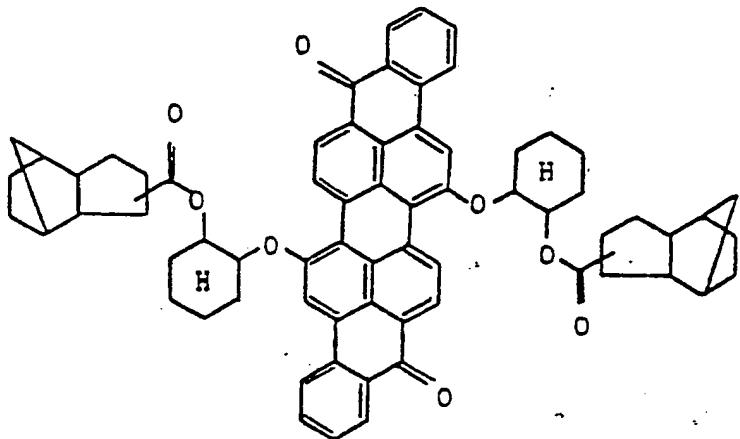
O.Z. 0050/35359

graphie auf der Säule an basischem Al_2O_3 mit CHCl_3 als Elutionsmittel gereinigt. Ausbeute: 4 Teile rot-fluoreszierender Farbstoff der Formel

5

10

15



Schmp.: 218°C

λ_{max} (CHCl_3) 618 nm

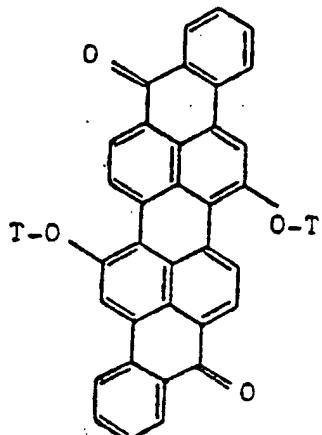
20 Emmissionsmax. 675 nm.

Beispiele 42 bis 49

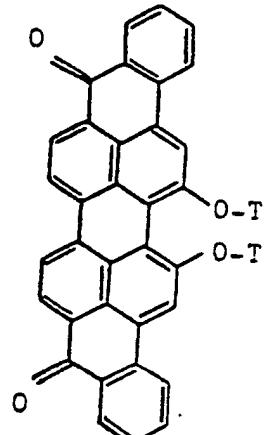
Analog Beispiel 41 erhielt man die in folgender Tabelle
25 angegebenen Fluoreszenzfarbstoffe der Formel X.

30

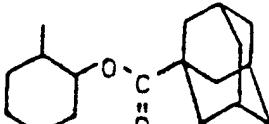
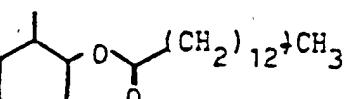
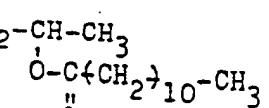
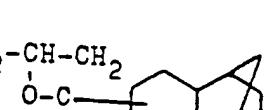
35



(X)



(x_a)

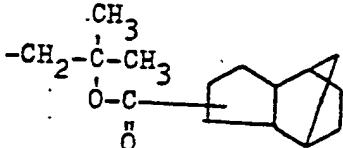
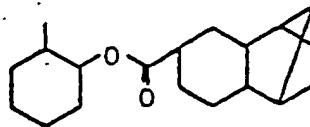
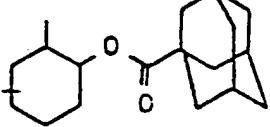
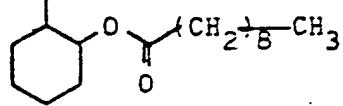
Beispiel	T	Formel X	Schmp. [°C]	λ_{max} [nm]
20	42		253	618
25	43		118-120	616
30	44		paraffin- artiges Wachs	618
35	45		260-262	617

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 34 -

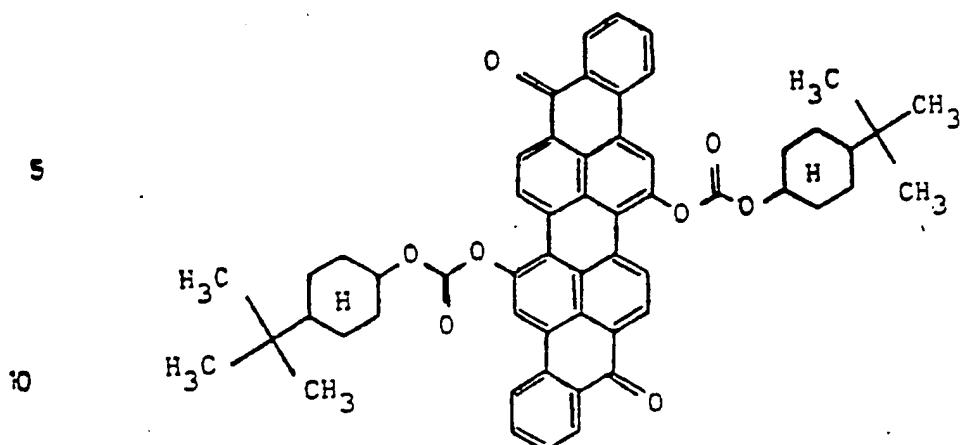
O.Z. 0050/35359

	Beispiel	Formel X	T	Schmp. [°C]	λ_{max} [nm]
5	46				618
10	47			>300	638
15	48			>300	632
20	49			174-177	612

Beispiel 50

25 In eine Lösung von 108 Teilen 4-tert.-Butylcyclohexylchlorformiat und 4 Teilen Pyridin in 600 Teilen Essigester werden langsam 2,44 Teile 6,15-Dihydroxy-isoviolanthren-dion-(9,18) eingetragen. Dabei erwärmte sich der Ansatz auf 50°C. Anschließend wurde noch 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und das Filtrat eingeengt. Ausbeute: 1,2 Teile roter Fluoreszenz-Farbstoff der Formel

35



Schmp. 162 bis 168°C

15 λ_{max} : 572 nm, Emissionsmax. 603 nm

Beispiel 51

Zu einer Suspension von 2,44 Teilen 6,15-Dihydroxyiso-
 20 violanthrendion-(9,18) in 100 Teilen N-Methyl-pyrrolidin
 (NMP) wurden 20 Teile 4-tert.-Butylcyclohexylchlorformiat
 zugefügt. Bei 30°C wurde eine Lösung von 1,1 Teilen 1,4-Di-
 azabicyclo-(2,2,2)-octan (Triethylendiamin) in 10 Teilen
 NMP zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch
 25 auf 35°C. Es wurde kurz nachgerührt und filtriert. Aus dem
 Filtrat wurde das Produkt mit Methanol/Wasser gefällt und
 abgesaugt. Das Filtergut wurde in Essigester gelöst, die
 Lösung zur Reinigung über Kieselgel filtriert und die Lö-
 sung eingeengt. Der isolierte rote Fluoreszenzfarbstoff
 30 ist identisch mit der nach Beispiel 50 erhaltenen Verbin-
 dung.

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 36 -

O.Z. 0050/35359

Beispiel 52 bis 57

Analog Beispiel 51 wurden die in der folgenden Tabelle
angegebenen roten Fluoreszenzfarbstoffe der Formel X und

5 X₂ erhalten:

10

15

20

25

30

35



BASF Aktiengesellschaft

- 37 -

O.Z. 0050/35359

5

Beispiel	Formel X	λ_{max} [nm]	σ
52	$-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	574	20
53		573	25
54		574	28

BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 38 -

O.Z. 0050/35359

5

6

20

25

8

5

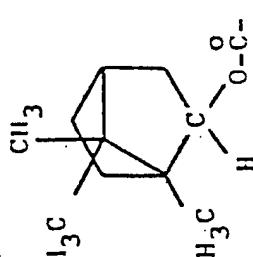
Beispiel

Formel X

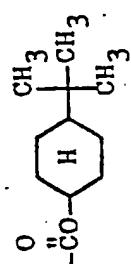
T

572

572



56



57



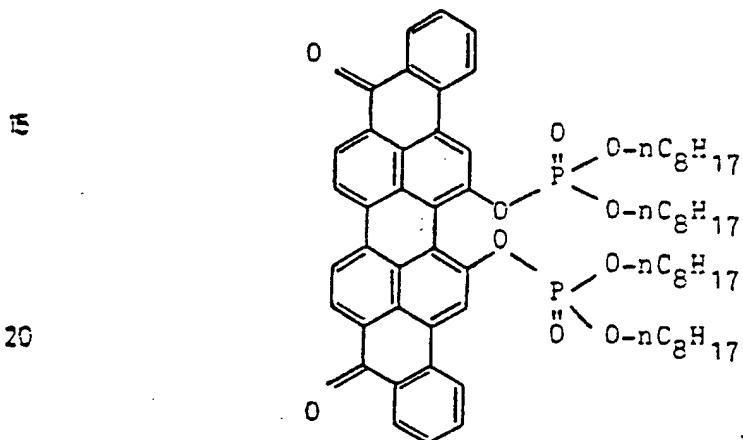
577

577

BAD ORIGINAL

Beispiel 58

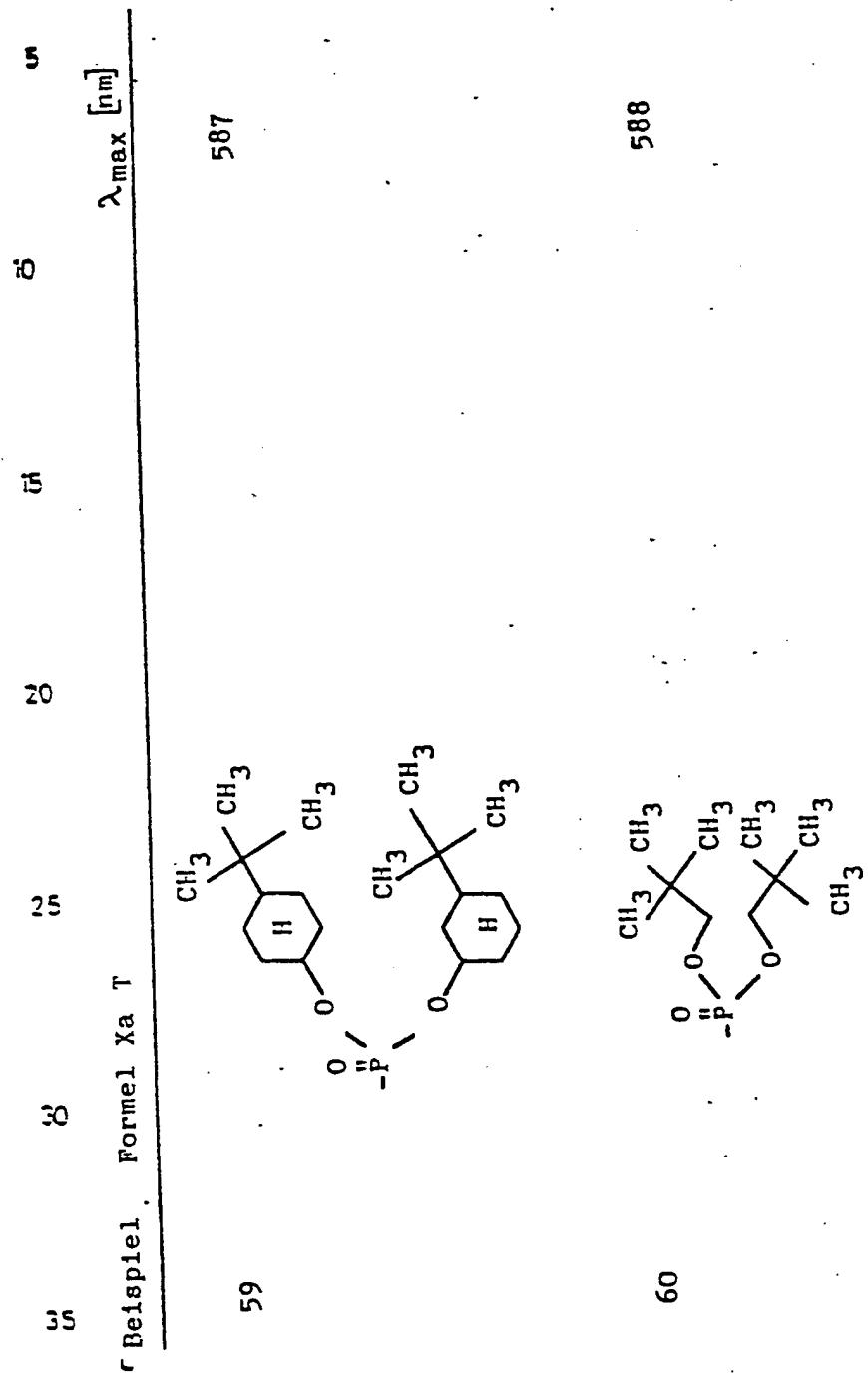
In eine Suspension von 5 Teilen 16,17-Dihydroxyviolanthren-dion-(5,10) in 150 Teilen Xylol wurden Chlorphosphonsäure-
 5 -di-n-octylester eingetragen und dann 7 Teile Triethylamin
 zugegeben und anschließend 4 Stunden bei 50°C gerührt.
 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert und
 das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Säulen-
 10 chromatographie an basischem Al_2O_3 mit Essigester als
 Elutionsmittel gereinigt. Ausbeute: 1,7 Teile roter
 Fluoreszenzfarbstoff der Formel



Schmp. 100 bis 101°C
 25 λ_{max} : 584 nm
 Emissionsmax. 640 nm

Beispiel 59 bis 66

30 Analog Beispiel 58 wurden die in der folgenden Tabelle
 angegebenen roten Fluoreszenzfarbstoffe der Formel X und
 Xa hergestellt.



0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 41 -

O.Z. 0050/35359

ω	δ	τ	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$
" Beispiel. Formel Xa T			
25	20	15	
Formel X T			
61	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	587	
62	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	579	
63		581	

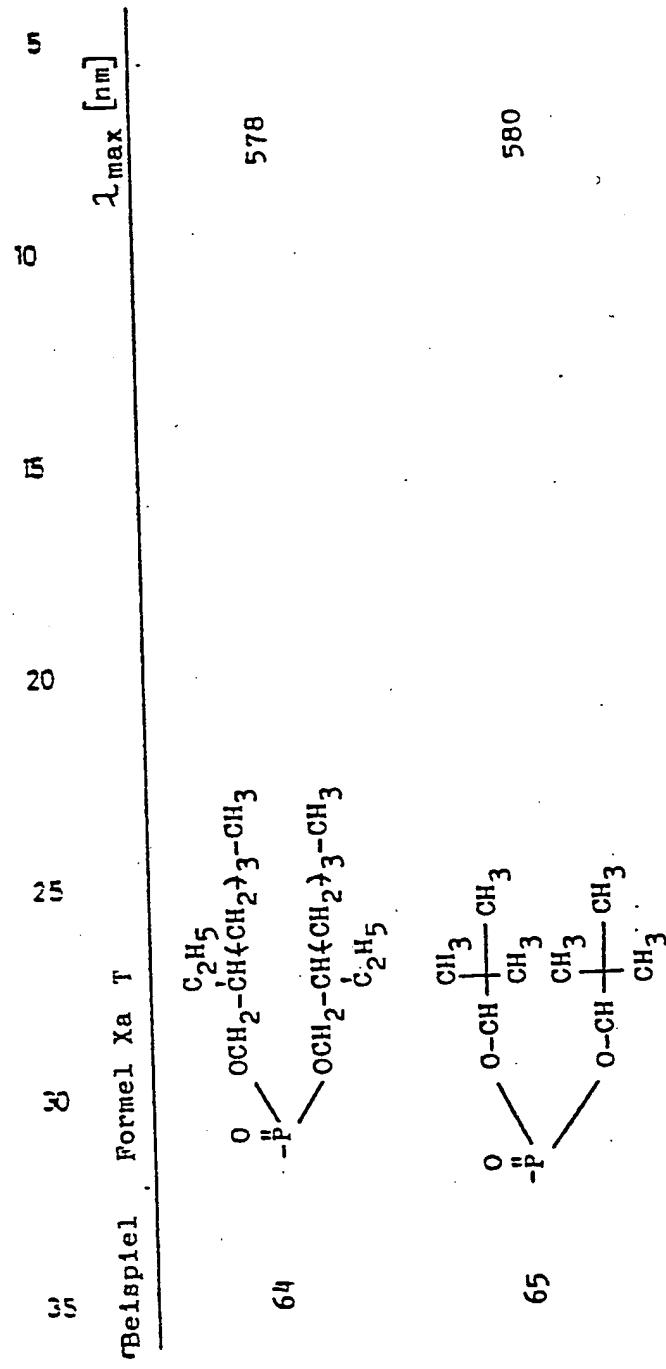
BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 42 -

O.Z. 0050/35359



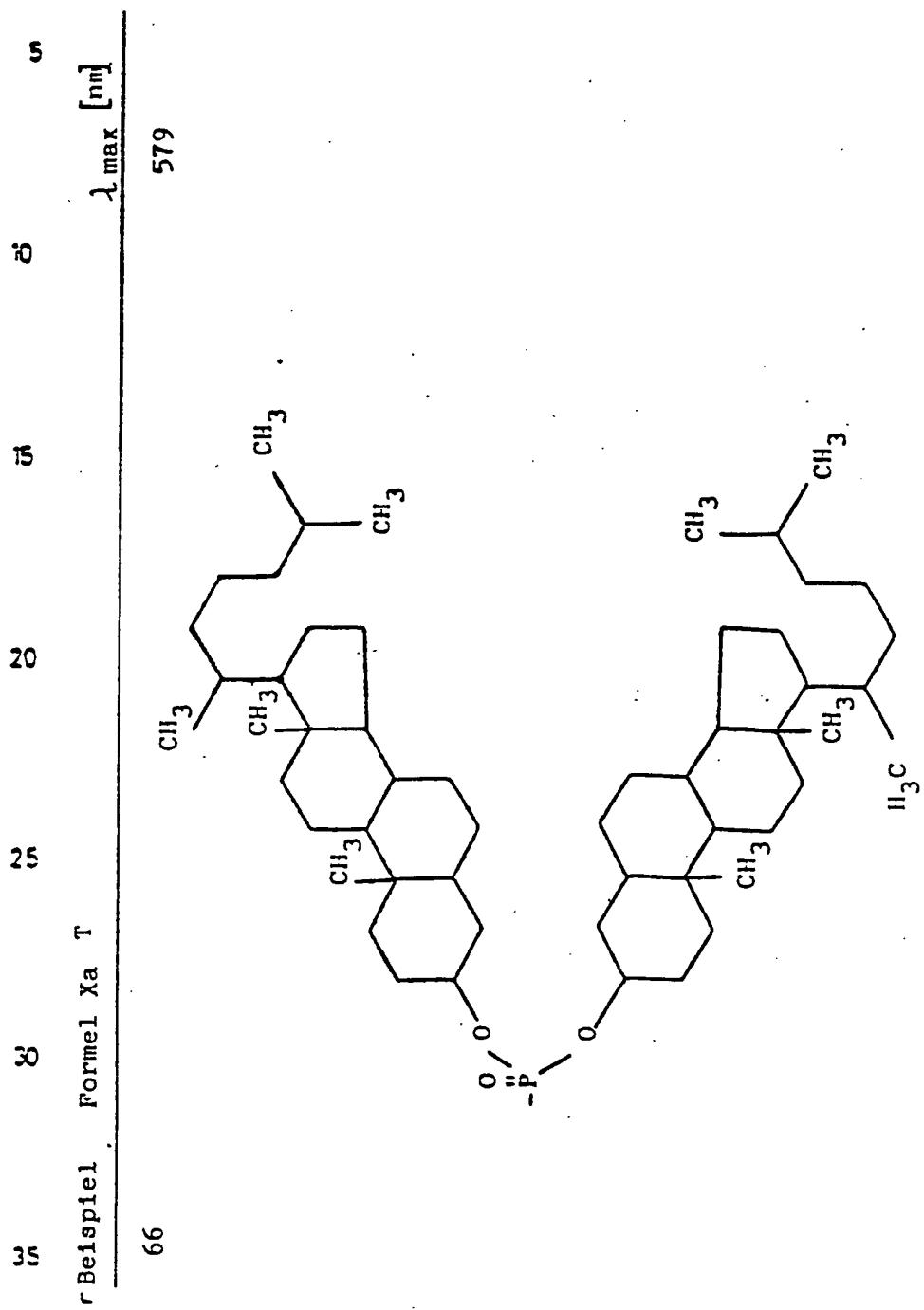
BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 43 -

O.Z. 0050/35359



BAD ORIGINAL

Beispiel 67

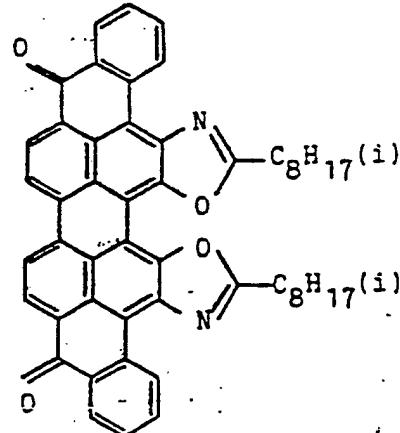
5,2 Teile (15,18)-Diamino-16,17-dihydroxy-violanthrendion-(5,10) in 150 Teilen wasserfreiem Trichlorbenzol und

5 3 Teilen N,N-Diethylanilin wurden mit 5,1 Teilen Isononansäurechlorid versetzt. Es wurde 5 Stunden unter Stickstoff auf 130°C erhitzt. Dann wurden 0,5 Teile p-Tolulsulfonsäure zugesetzt und unter Überleiten von Stickstoff 10 Stunden auf 212°C erhitzt, wobei im Stickstoffstrom 10 80 ml Trichlorbenzol abdestillieren. Zur Aufarbeitung wurde mit Toluol verdünnt und von nicht umgesetzter Ausgangsverbindung abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden durch Säulenchromatographie mit Toluol, Chloroform 1,2 Teile Fluoreszensfarbstoff der Formel isoliert:

15

20

25



(i) C_8H_{17} = 2,4,4-Tri-methylpentyl

30 Schmp. 278°C

35

Verwendet man anstelle von Isononansäurechlorid Carbon-säurechloride von Carbonsäuren mit 7 bis 20 C-Atomen, dann erhält man die entsprechenden Oxazolverbindungen, die in der 2-Stellung des Oxazolringes C₆- bis C₂₀-Alkylgruppen als Substituenten tragen.

Anwendungsbeispiel 26

10 In geschmolzenem Polymethylmethacrylat werden 0,01 % des Farbstoffs aus Beispiel 39 gelöst, homogen verteilt und zu Fluoreszenzplatten verarbeitet.

Anwendungsbeispiel 27

15 1000 Teile Polymethylmethacrylat (Granulat) werden mit 0,05 Teilen des Farbstoffs aus Beispiel 41 gleichmäßig bepudert. Das Gemisch wird anschließend zu Platten extrudiert.

20 Anwendungsbeispiel 28 bis 63

Entsprechend den Anwendungsbeispielen 26 oder 27 wurden Fluoreszenzplatten oder -folien hergestellt:

25	Anwendungs-beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Material
	28	42	Polymethylmethacrylat
	29	43	" "
	30	44	" "
30	31	45	" "
	32	46	" "
	33	47	" "
	34	48	" "
	35	49	" "
35			

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 46 -

O.Z. 0050/35359

Anwendungs- beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Material
	36	Polyvinylchlorid
	37	Polystyrol
5	38	Polycarbonat
	39	Polymethylmethacrylat
	40	" "
	41	" "
	42	" "
10	43	" "
	44	" "
	45	" "
	46	" "
	47	" "
15	48	" "
	49	" "
	50	" "
	51	" "
	52	" "
20	53	" "
	54	" "
	55	" "
	56	" "
	57	Polystyrol
25	58	" "
	59	" "
	60	" "
	61	" "
	62	" "
30	63	" "
	67	

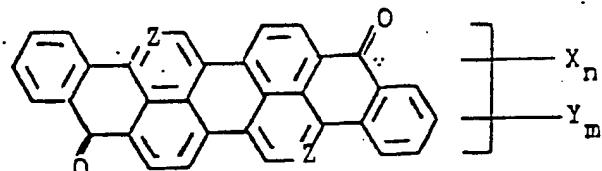
35

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Verfahren zur flächenmäßigen Konzentrierung von Licht
mittels fluoreszierender Verbindungen in Kunststoff-
platten oder Folien, dadurch gekennzeichnet, daß man
als fluoreszierende Verbindungen Verbindungen der
Formeln

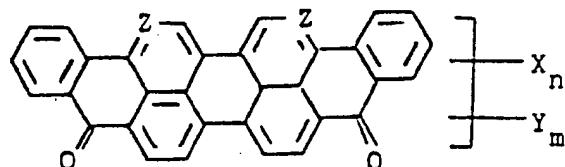
10



15

oder

20



25

verwendet, in denen

Z für -N= oder -CH=,

Y für -OSO₂R¹, -OP(OR²)₂, -OCOR¹ oder -OR³, oder
2 Y für $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \end{array}=\text{C}-\text{R}$, worin R C₁- bis C₁₈-Alkyl be-
deutet,

30

X für Fluor, Chlor, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis
C₂₀-Alkenyl, Aralkyl, -COR¹, -SO₂R¹, -PO(OR²)₂,
-NH-COR¹ oder -NH-SO₂R¹,

m für 2, 3 oder 4,

n für 0, 1 oder 2,

35

R¹ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-
bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl, Aryl oder ein

gegebenenfalls durch Chlor, Fluor, Cyan, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₁- bis C₂₀-Alkoxy-

carbonyl oder Phenyl substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wobei wenn Y -OCOR¹

5 ist, R¹ auch -OR¹¹ sein kann, worin R¹¹ C₁- bis C₁₈-Alkyl, durch 1, 2 oder 3 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇-

10 bis C₃₀-Kohlenwasserstoffs bedeuten oder, wenn X -COR¹ ist, R¹ auch C₁- bis C₁₈-Alkoxy sein kann,

R² für C₁- bis C₁₈-Alkyl, durch 1 bis 3 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für

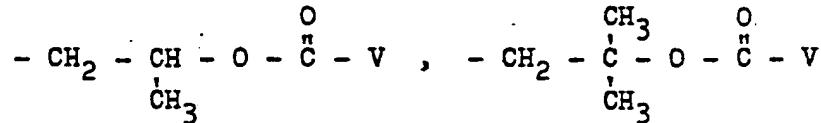
15 Reste von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen, worin das O-Atom an einem C-Atom eines carbocyclischen

Restes oder über eine C₁- bis C₃-Alkylengruppe an das Ringsystem gebunden ist,

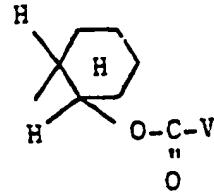
R³ für C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- oder C₃-Alkylencarbo-C₁- bis C₂₀-alkoxy, durch

20 C₃- bis C₂₀-Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1, 2 oder 3 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, einen Rest von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen oder für Reste der Formeln

25



30 oder



35

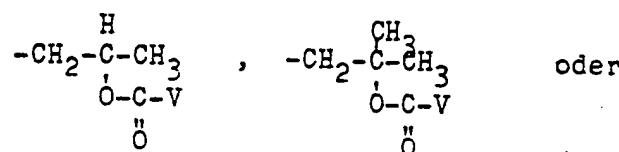


V für C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4- C₃- bis C₂₀-Alkylphenyl oder für Reste von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen stehen.

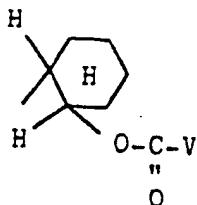
5

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln Y -O-CO-R⁴, -O-CO-OR⁴, -OR⁴ oder -OSO₂-R⁴ bedeuten, worin R⁴ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₃- bis C₂₀-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, einen Rest von gesättigten bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen, oder - wenn Y = -OR⁴ ist - R⁴ für einen Rest der Formeln

15



20



25

steht, worin V die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

30

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n = 0 ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Z = -CH= ist.

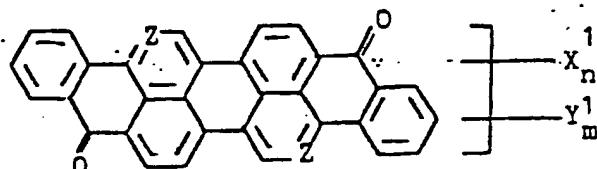
35

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten im Isoviolanthren-dion-9,18 an den Stellen 6 und 15, 4 und 13 oder 2 und 11 oder in Violanthrendion-5,10 an den Stellen 16 und 17, 15 und 18 oder 1, 14, 16 und 17 stehen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1., 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ und $m = 2$ ist und die Substituenten im Isoviolanthren-dion-9,18 an den Stellen 6 und 15 oder im Violanthren-dion-5,10 an den Stellen 16 und 17 stehen.

7. Verbindungen der Formel

五



20

in der

Z für =N- oder =CH-,

25 y^1 für $-\text{OSO}_2\text{R}^1$, $-\text{OP}(\text{OR}^2)_2$, $-\text{OC}-\text{R}^1$, $-\text{O}-\text{C}-\text{OR}^{11}$ oder
 OR^3 ,

X^1 für Fluor, Chlor, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, Aralkyl, $-COR^1$, $-SO_2R^1$, $-P(OR^2)_2$, $-NH-COR^1$ oder $-NH-SO_2R^1$,

30 m für 2, 3 oder 4,

n für 0, 1 oder 2,

R^1 für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl oder für gegebenenfalls durch C_1 - bis C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl,



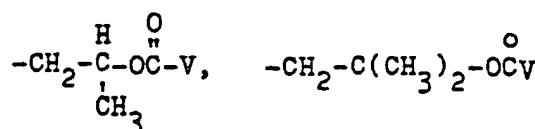
BASF Aktiengesellschaft

- 51 -

0.2. 0050/35359

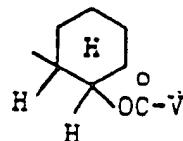
R^2 für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest,
 R^3 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, C_4 - bis C_{20} -Aikenyl, C_2 - oder C_3 -Alkylencarbonyl- C_1 - bis C_{20} -alkoxy oder durch C_3 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, für V oder für einen Rest der Formeln

10



15

oder



20

25 R¹¹ für C₄- bis C₂₀-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest und

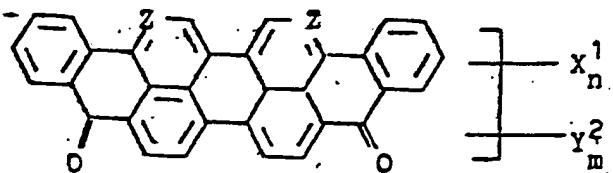
V für C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4-C₃- bis C₂₀-Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest stehen.

30

35

8. Verbindungen der Formel

5



10

in der

Z für =N- oder =CH-,

mindestens ein Y² für einen Rest der Formel -OSO₂R¹,
-O-P(OR²)₂, -O-CO-R¹, -OCO-OR¹¹ oder -OR⁴ und die restlichen Y² für -OR⁵,

15 X<sup>1</sup> für Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, Aralkyl, -COR<sup>1</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, -OP(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -NH-COR<sup>1</sup> oder -NH-SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>,

20 n für 0, 1 oder 2,

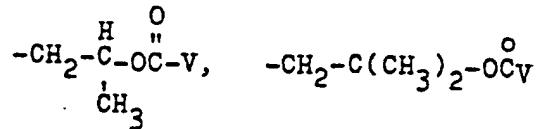
m für 2, 3 oder 4,

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl oder für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl,

25 R<sup>2</sup> die im Anspruch 7 angegebene Bedeutung,

R<sup>4</sup> für C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkylencarbo-C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-alkoxy, durch C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1 oder 2 C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, für V oder für einen Rest der Formeln

30

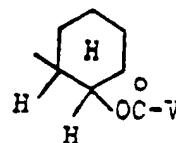


35



oder

5



10

R^{11} für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und

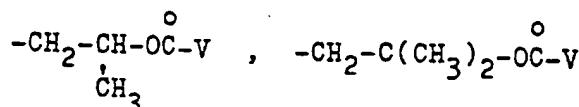
V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und R^5

15 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl stehen.

15

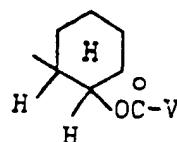
9. Verbindungen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Z für $=CH-$, n für 0 (null), m für 2, R^3 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, C_4 - bis C_{20} -Alkenyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, für V oder für einen Rest der Formeln

25



oder

30



stehen, wobei R^1 , R^2 , R^{11} und V in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben, wobei die Substituenten Y^1 in den Positionen 6 und 15 stehen.

35



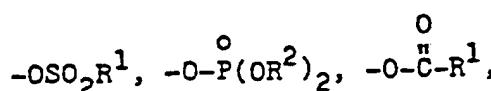
10. Verbindungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,

daß

z für =CH-, n für O (null), m für 2,

y² für einen Rest der Formeln

5

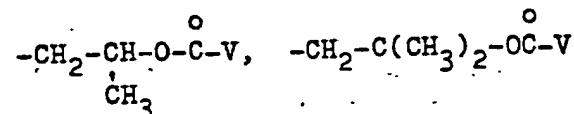


10



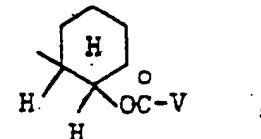
R⁴ für durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, C₄- bis C₂₀-Alkyl, für V oder für einen Rest der Formeln

15



20

oder



25

stehen, wobei R¹, R², R¹¹ und V die in Anspruch 8 angegebene Bedeutung haben und die Substituenten y² in den Positionen 16 und 17 stehen.

30

35





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0073007

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82107502.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
X	<p><u>CH - A - 538 534</u> (AMERICAN CYANAMID)</p> <p>* Spalte 2, Zeilen 12-15; Formel I; Spalte 1, Zeilen 32-36; Spalte 2, Zeilen 32-41 *</p> <p>---</p> <p><u>DE - A - 2 038 637</u> (MONTECATINI)</p> <p>* Patentanspruch 1; Seite 6, Zeilen 14-18 *</p> <p>----</p>	1-6, 8, 10	C 09 K 11/06 C 09 B 3/22 C 08 J 3/20 C 08 K 5/00// F 21 K 2/00 F 21 V 9/16
		7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)
			C 09 K C 09 B F 21 K F 21 V C 08 J C 08 K
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	22-11-1982	HAUSWIRTH	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X	von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A	technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O	nichtschriftliche Offenbarung		
P	Zwischenliteratur		
T	der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

